

УДК 546.86.681:538.973

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА НАНЕСЕНИЯ ПАССИВИРУЮЩИХ ПОКРЫТИЙ CdTe НА ЭПИТАКСИАЛЬНЫЕ СЛОИ $\text{Cd}_x\text{Hg}_{1-x}\text{Te}$ ДЛЯ СОЗДАНИЯ ФОТОПРИЕМНИКОВ ИК-ДИАПАЗОНА

В.В. Арбенина, Т.В. Данилова, А.С. Кашуба, Е.В. Пермикина****ФГУП «НПО «Орион»*

Исследованы особенности формирования пассивирующих покрытий теллурида кадмия на эпитаксиальных слоях $\text{Cd}_x\text{Hg}_{1-x}\text{Te}$, применяемых для изготовления матричных фотоприемников ИК-диапазона. Установлены закономерности процесса нанесения пассивирующих покрытий методом «горячей стенки» при однократном и многократном использовании источника CdTe.

Базовым материалом для разработки и производства инфракрасных фотоприемников является твердый раствор $\text{Cd}_x\text{Hg}_{1-x}\text{Te}$ (КРТ). ИК-фотоприемники на основе КРТ различного состава обеспечивают регистрацию инфракрасного излучения в широком диапазоне длин волн (1 – 20 мкм), а использование различных физических процессов дает возможность конструировать разнообразные типы устройств, работающих в широком интервале температур (77 – 300 К).

Успешное применение структур на основе КРТ для создания ИК-фотоприемников напрямую зависит от качества не только исходных полупроводниковых слоев $\text{Cd}_x\text{Hg}_{1-x}\text{Te}$, но и диэлектрических покрытий для защиты и пассивации поверхности КРТ. Создание пассивирующих покрытий (ПП) необходимо для предохранения поверхности КРТ от химических и термических воздействий, которым он подвергается при эксплуатации прибора, для уменьшения концентрации поверхностных состояний и минимизации темпа поверхностной рекомбинации носителей заряда, токов утечки и связанных с ними шумов.

К пассивирующему покрытию для гетероструктур на основе узкозонного $\text{Cd}_x\text{Hg}_{1-x}\text{Te}$, предназначенных для изготовления фотоприемников дальнего ИК-диапазона, предъявляются высокие требования [1]. Помимо удовлетворения таким условиям, как стабильность границ раздела, хорошая адгезия и высокая

диэлектрическая прочность, необходимо также, чтобы покрытие выдерживало термоциклы от 78 до 300 К без изменения диэлектрических свойств. Основное технологическое требование – чтобы температура нанесения ПП не превышала 420 К из-за термической нестабильности твердых растворов $\text{Cd}_x\text{Hg}_{1-x}\text{Te}$.

Анализ литературных данных показывает, что пассивирующее покрытие CdTe является наиболее приемлемым для структур $\text{Cd}_x\text{Hg}_{1-x}\text{Te}/\text{Cd}_x\text{Zn}_{1-x}\text{Te}$, на основе которых производятся матричные ИК-фотоприемники. Его преимуществом перед другими материалами является химическое сродство с $\text{Cd}_{0.2}\text{Hg}_{0.8}\text{Te}$, близость значений периодов кристаллических решеток и коэффициентов термического расширения. Однако эффективность использования теллурида кадмия ограничивается трудностью выращивания однофазных, совершенных по структуре, вертикально гладких монокристаллических слоев с управляемыми электрофизическими свойствами.

Методика эксперимента

Защитное пассивирующее покрытие на поверхности эпитаксиальных слоев $\text{Cd}_x\text{Hg}_{1-x}\text{Te}$ ($x = 0.2$) получено методом «горячей стенки», который является вариантом метода термического вакуумного испарения. Отличительная черта метода – наличие канала с нагреваемыми стенками, расположенного между испаряющимся источником и

эпитаксиальной структурой (подложкой), на которую происходит напыление. Это позволяет повысить однородность напыляемых слоев и степень их монокристалличности.

Установка представляет собой реакторный модуль, помещенный в пятизонную печь, в реактор вставляется стакан с источником, на выходе размещается подложкодержатель, на который крепится эпитаксиальная структура рабочей поверхностью вниз (рис. 1). Температура в зоне источника может варьироваться в интервале 650 – 950 К, в зоне подложки – поддерживается ~ 390 К. Превышение последней вызывает испарение ртути из твердого раствора $\text{Cd}_x\text{Hg}_{1-x}\text{Te}$, и, как следствие, изменение состава эпитаксиальных слоев КРТ. Расстояние между источником и подложкой составляет 60 см, давление в реакторе – $2 \cdot 10^{-5}$ Па. После подготовки установки к процессу напыления включается компьютерная программа вывода температуры на заданное значение, контролирующая изменение температуры во всех зонах печи. После завершения процесса зоны печи, ответственные за нагревание, отключаются и дальнейшее охлаждение реактора осуществляется в режиме «выключенной печи».

Методика подготовки источника CdTe к процессу, которая не менялась в течение всего эксперимента, заключается в следующих операциях:

- очищающее травление в смеси кислот $\text{HCl} + \text{HNO}_3$ для удаления осевших примесей и оксидов (3 сек);
- полирующее травление в смеси кислот $\text{HCl} + \text{HBr}$ для снятия нарушенных нестехиометрических слоев на поверхности (30 сек);
- промывание в деионизованной воде (5 мин);
- кипячение в ацетоне (5 мин) для удаления остатков влаги.

Протравленный источник, чтобы не допустить его загрязнения, сразу же загружается в реактор и вместе с реактором поступает на вакуумную сушку, проводящуюся непосредственно в

установке для нанесения пассивирующего покрытия.

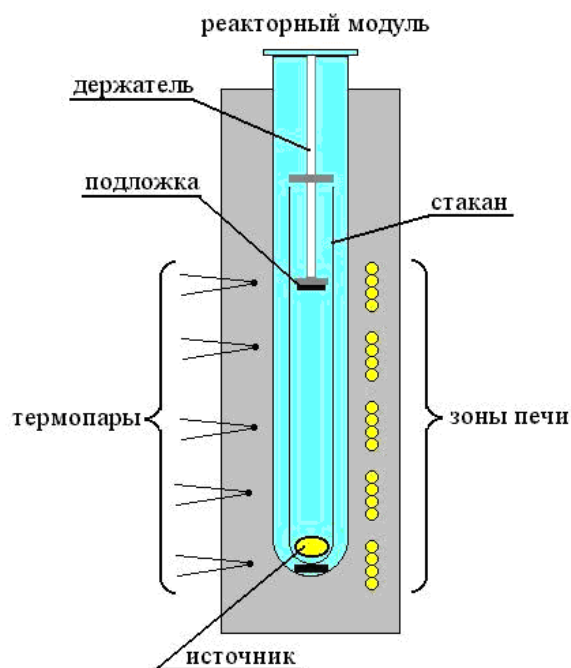


Рис.1. Установка для напыления пассивирующего покрытия CdTe методом «горячей стенки».

Осаждение ПП проводили на эпитаксиальных слоях $\text{Cd}_x\text{Hg}_{1-x}\text{Te}$ ($x=0.2$) с толщиной 15 – 20 мкм, выращенных на подложках $\text{Cd}_y\text{Zn}_{1-y}\text{Te}$ ($y=0.06$), ориентированных в направлении $[111]$ (угол разориентации не более 30°).

Подготовка структур $\text{Cd}_x\text{Hg}_{1-x}\text{Te}/\text{Cd}_y\text{Zn}_{1-y}\text{Te}$ к нанесению CdTe заключалась в проведении освежающего травления в смеси кислот $\text{HCl} + \text{HNO}_3$ (3 сек), промывке в деионизованной воде и сушке. Чтобы установить, с какой кристаллографической плоскостью, (111)А или (111)В, совпадает поверхность эпитаксиальной структуры, перед ее финишной обработкой проводили селективное травление обратной стороны структуры и делали соответствующее заключение по форме ямок травления.

Толщину полученных слоев CdTe измеряли с помощью ИК-спектрофотометра фирмы «Shimadzu». После измерения спектральных характеристик оптического отражения проводилась их обработка и расчет оптической толщины ПП, регистрируемой по минимумам

отражения, по формуле:

$$nd = \lambda k / (4n) \quad (1)$$

где $k=1, 3, 5 \dots$, nd – оптическая толщина, d – геометрическая толщина, n – коэффициент преломления ($n = 2.67$ и 3.0 для CdTe и $\text{Cd}_{0.2}\text{Hg}_{0.8}\text{Te}$, соответственно). Минимальная регистрируемая толщина слоя ПП ~ 0.12 мкм. Для слоев нанометрового диапазона измерение толщины напыленного диэлектрика проводилось на эллипсометре марки ЛЭФ-81 «Микроскан» с высокостабильным He-Ne ($\lambda = 6328 \text{ \AA}$) лазером и Si-фотоприемником (предел обнаружения $\sim 10 \text{ \AA}$). Морфологию поверхности контролировали на микроскопе Микро-200 (фирма «Planar»). Плоскостность, неоднородность толщины слоя и характер микрорельефа поверхности оценивали на конфокальном оптическом профилометре, используя представление поверхности на профилограммах как в двухмерной, так и в трехмерной проекциях.

Результаты эксперимента и их обсуждение

Предварительные опыты по нанесению ПП показали большой разброс характеристик CdTe , что определяется качеством структур $\text{Cd}_x\text{Hg}_{1-x}\text{Te}/\text{Cd}_y\text{Zn}_{1-y}\text{Te}$, характером подготовки поверхности эпитаксиального слоя $\text{Cd}_x\text{Hg}_{1-x}\text{Te}$ перед процессом и технологическими режимами нанесения ПП методом «горячей стенки» (давление в реакторе, температура в зоне испарения и осаждения, масса источника, время).

На первом этапе при зафиксированных параметрах эпитаксиальных структур и методики их подготовки исследовалось влияние температурного режима в зоне источника на характеристики пассивирующего покрытия после однократного цикла осаждения. Температура в зоне источника ($T_{\text{ист}}$) варьировалась в интервале $673 - 873 \text{ K}$, температура в зоне осаждения поддерживалась на уровне $\sim 393 \text{ K}$, время процесса составляло 15 мин, ориентация поверхности, на которую проводилось напыление, (111)В.

Очевидно, что при одном и том же температурном режиме толщина слоя ПП будет зависеть от массы и размеров источника. Эксперимент, проведенный методом полирующего травления, показал, что при массе источника $m=0.55 \pm 0.05 \text{ г}$ колебания потери массы при травлении не превышают 1.5 %. Поскольку основной причиной колебаний величины Δm при травлении является изменение площади поверхности при изменении массы источника, можно предположить, что колебания потери массы Δm при испарении тоже будут ограничены величиной 1.5%. Поэтому для проведения опытов выбирались источники CdTe с массой в интервале $0.5 - 0.6 \text{ г}$, которые максимально соответствовали друг другу по линейным размерам.

Как показал эксперимент, характер зависимости $d = f(T_{\text{ист}})$ хорошо согласуется с температурной зависимостью давления пара теллурида кадмия (Р) в температурном диапазоне $523 - 1197 \text{ K}$, рассчитанной по уравнению $\lg(P) = -10030/T + 11.86$ [2]. Корреляция между температурными зависимостями d и P указывает на то, что основным фактором, определяющим толщину напыленного слоя при однократном испарении, является давление CdTe в реакторе. Это позволило провести расчет массы испарившегося вещества по формуле Лэнгмюра:

$$P = m / S \tau \alpha \sqrt{2\pi RT} / M = 2285.14 (m / S \tau \alpha \sqrt{T / M}) (\text{Па}) \quad (2)$$

где m – масса испарившегося вещества (г), S – площадь испарения (см^2), τ – время испарения (с), α – коэффициент аккомодации, R , T , M – газовая постоянная, температура испарения (K) и молекулярная масса вещества (г), соответственно.

Поскольку площадь свободной поверхности источника экспериментально установить сложно, массу испарившегося вещества рассчитывали, используя для оценки величины произведения ($S \cdot \tau$) экспериментальные данные, полученные при конкретных условиях проведения процесса. Коэффициент аккомодации

принимали равным 1. Толщину слоя ПП определяли из условия, что площадь структуры диаметром 30 мм постоянна и составляет 7.06 см^2 .

Экспериментальная и расчетная зависимости показали хорошую сходимость (рис. 2).

Полученная зависимость позволяет определять толщину ПП CdTe при

однократном процессе напыления в зависимости от температуры, установленной в зоне источника.

Слои с хорошей морфологией и однородным по толщине слоем $d = 0.85 - 1.0 \text{ мкм}$, оптимальным для создания фотоприемников, были получены на поверхности $\text{Cd}_x\text{Hg}_{1-x}\text{Te}$ (111)В в интервале $T_{\text{ист}} = 780 - 790 \text{ К}$.

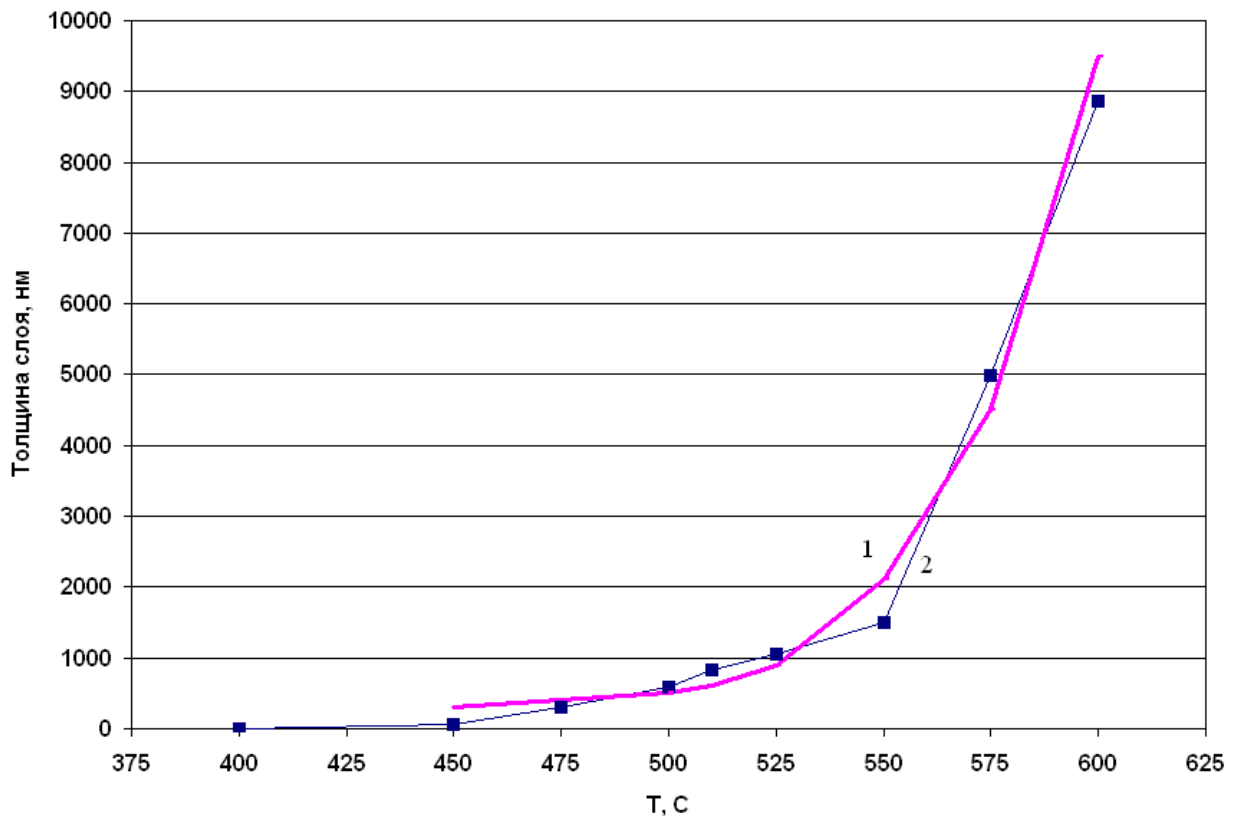


Рис. 2. Зависимость толщины слоя CdTe от температуры в зоне источника: точки – эксперимент, сплошная линия – расчет.

Поскольку 20% структур, предназначенных для производства фотоприемников, имеют ориентацию поверхности (111)А, исследовалась температурная зависимость скорости осаждения пассивирующего покрытия на поверхности структур с различной ориентацией. Скорость осаждения ПП на стороне (111)В ~ в 4 раза выше, чем на стороне (111)А, что определяется особенностями кристаллической структуры соединений A^2B^6 и зависимостью их свойств от кристаллографического направления. Можно считать, что коэффициент прилипания на плоскости (111)В, укомплектованной атомами Те, при одинаковых температурных условиях

выше, чем на плоскости (111)А, где на поверхность выходят атомы второй группы (кадмий и ртуть).

При $T_{\text{ист}} = 780 \text{ К}$, оптимальной с точки зрения качества пассивирующего покрытия, скорости осаждения CdTe составляют: на поверхности $\text{Cd}_x\text{Hg}_{1-x}\text{Te}$ (111)В – $0.1 \pm 0.001 \text{ мкм/мин}$, поверхности $\text{Cd}_x\text{Hg}_{1-x}\text{Te}$ (111)А – $0.025 \pm 0.005 \text{ мкм/мин}$.

После проведения процесса стенки реактора загрязняются осевшим на них CdTe, а источник, как правило, испаряется не полностью. Однако травление реактора после каждого напыления занимает много времени и существенно замедляет производство фотодиодных структур. Рационально обработку реактора осуществлять

только тогда, когда на стенках реактора осядет достаточно большое количество теллурида кадмия и он начнет «осыпаться».

Таким образом, возникает необходимость в проведении серии операций при использовании одного источника большой мощности ($m \sim 0.8$ г).

Очевидно, что на толщину слоя напыляемого диэлектрика при многократном проведении напыления «в режиме одного источника» при $T_{\text{ист}} = \text{const}$ будет влиять очередность процесса напыления. В этом случае при первом напылении потоки испаряющегося вещества попадают на подложку непосредственно из источника, а другие варианты процесса «испарение –

осаждение» (источник-стенка реактора, стенка-структура и т.д.) вносят минимальный вклад в кинетику осаждения. При повторных процессах слой CdTe на стенках реактора увеличивается, и при нагревании стенок интенсивность потока «стенка-структура» возрастает, следовательно, увеличивается влияние на кинетику процесса осаждения побочных неконтролируемых потоков вещества.

На рис. 3 представлены зависимости скорости осаждения слоев CdTe на $\text{Cd}_x\text{Hg}_{1-x}\text{Te}$ ($x=0.2$) с ориентацией поверхности (111)А и (111) В в зависимости от числа процессов, проводимых «в режиме одного источника» при следующих условиях: $T_{\text{ист}} = 773$ К, время напыления – 15 мин.

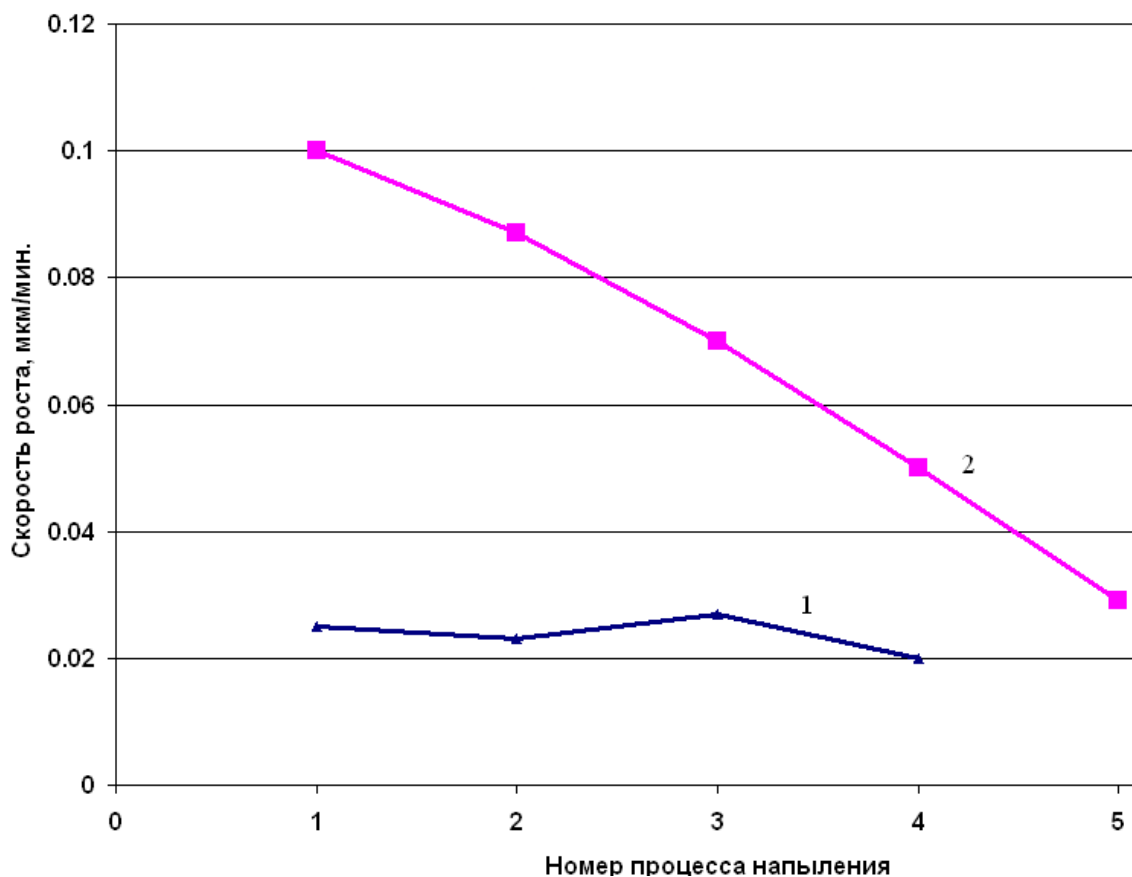


Рис. 3. Зависимость скорости осаждения CdTe от количества процессов напыления, проведенных без смены источника, и ориентации поверхности слоя КРТ: 1 – (111)А, 2 – (111)В.

Из рис. 3 очевидно, что на поверхности $\text{Cd}_x\text{Hg}_{1-x}\text{Te}$ (111)В толщина слоя ПП постепенно уменьшается. Такой характер зависимости скорости осаждения от очередности процесса, проводимого без смены источника, является закономерным.

На уменьшение толщины слоев CdTe влияют два фактора: наличие конкурирующего процесса и уменьшение поверхности источника при испарении вещества.

На поверхности $\text{Cd}_x\text{Hg}_{1-x}\text{Te}$ (111)А толщина образующегося слоя менее

воспроизводима, чем на поверхности (111)В. Поэтому можно считать, что в течение первых трех процессов скорость роста на поверхности (111)А практически не меняется, а затем начинает уменьшаться. В первых процессах, в виду малой скорости роста на поверхности (111)А, отток вещества, происходящий за счет осаждения на стенках реактора, практически не влияет на толщину слоя. Это позволяет сделать вывод, что лимитирующим при образовании слоя CdTe на поверхности КРТ (111)А является процесс встраивания атомов в кристаллическую решетку, а не доставка их к поверхности роста, т.е. процесс формирования ПП на поверхности (111)А протекает под кинетическим контролем.

Установлено, что на плоскости (111)В скорость роста максимальна в первом процессе и уменьшается ~ в 3 раза (от 0.1 мкм/мин до 0.03 мкм/мин) к пятому

процессу, проводимому без замены источника. Скорость роста CdTe на поверхности (111)А эпитаксиального слоя КРТ в течение 3-4 процессов, проводимых без замены источника, практически не меняется и составляет 0.025 мкм/мин.

На рис. 4 представлена вольт-амперная характеристика (ВАХ) фотодиода размерами 30х30 мкм, изготовленного на структуре $Cd_xHg_{1-x}Te/Cd_yZn_{1-y}Te$ с $x = 0.2$ с пассивирующим покрытием CdTe толщиной 0.9 мкм, сформированном методом «горячей стенки» при оптимальных условиях, демонстрирующая высокие параметры полученного фотоприемника.

Таким образом, используя установленные закономерности, можно оптимизировать технологические режимы нанесения пассивирующего покрытия CdTe с заданной толщиной в режимах однократного и многократного применения источника.

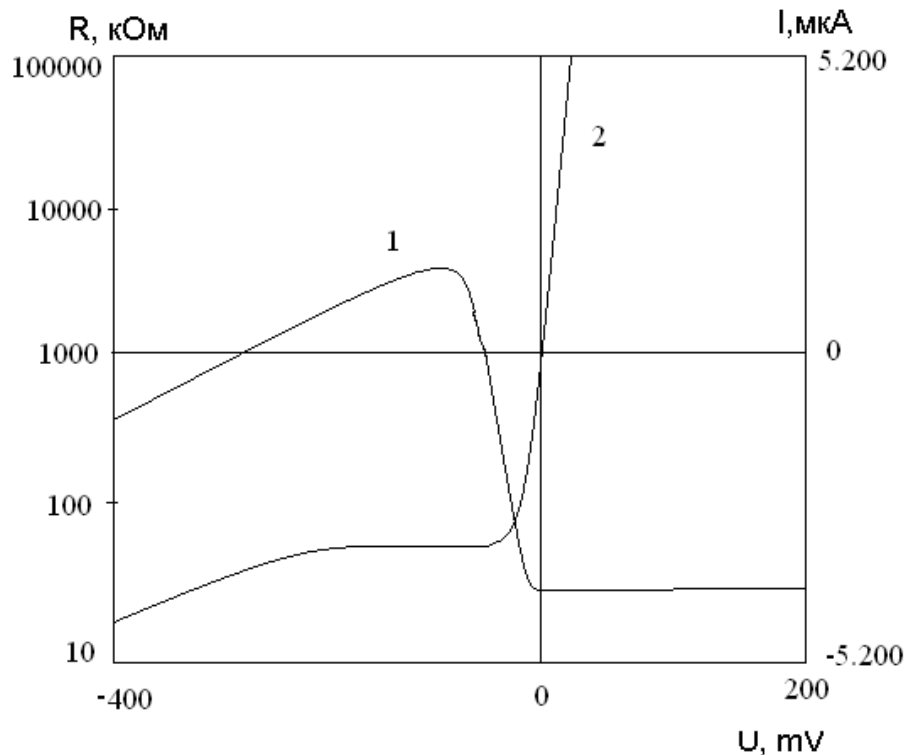


Рис. 4. ВАХ фотодиода на основе структуры $CdTe/Cd_{0.2}Hg_{0.8}Te/Cd_{0.06}Zn_{0.94}Te$ с пассивирующим покрытием CdTe толщиной 0.9 мкм.

ЛИТЕРАТУРА:

1. Jong, Hwa Choi. Optical infrared detectors / Hwa Choi Jong, Chul Lee Hee // Semiconductor Science and Technology. – 2002. – Vol. 17. – P. 1456–1561.
2. Таиров, Ю. М.. Технология полупроводниковых и диэлектрических материалов / Ю. М. Таиров, В. Ф. Цветков. – М. : Высшая школа, 1983. – 271 с.